



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0041480
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 06월 25일
Date of Application JUN 25, 2003

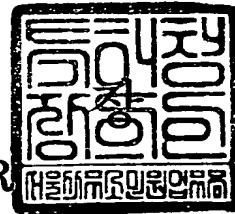
출원 인 : 한국전자통신연구원
Applicant(s) Electronics and Telecommunications Research Institute



2003 년 09 월 02 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2003.06.25
【발명의 명칭】	덴드리머 구조를 갖는 비선형 광학 소재
【발명의 영문명칭】	NONLINEAR OPTICAL MATERIAL WITH DENDRITIC SKELETON
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【대리인】	
【명칭】	특허법인 신성
【대리인코드】	9-2000-100004-8
【지정된변리사】	변리사 정지원, 변리사 원석희, 변리사 이지연
【포괄위임등록번호】	2000-051975-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	도정윤
【성명의 영문표기】	DO, Jung Yun
【주민등록번호】	681206-1903723
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 하나아파트 103-1206
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박승구
【성명의 영문표기】	PARK, Seung Koo
【주민등록번호】	630521-1037015
【우편번호】	302-280
【주소】	대전광역시 서구 월평동 302 황실타운 115-507
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주정진
【성명의 영문표기】	JU, Jung Jin



【주민등록번호】	671117-1894915
【우편번호】	302-150
【주소】	대전광역시 서구 만년동 상아아파트 103-1401
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박선택
【성명의 영문표기】	PARK,Sun Tak
【주민등록번호】	700103-1668528
【우편번호】	302-170
【주소】	대전광역시 서구 갈마동 1436번지 오벨리스크 1001호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김민수
【성명의 영문표기】	KIM,Min Su
【주민등록번호】	710130-1820911
【우편번호】	302-170
【주소】	대전광역시 서구 갈마동 711번지 203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이명현
【성명의 영문표기】	LEE,Myung Hyun
【주민등록번호】	620122-1820314
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 118-507
【국적】	KR
【우선권주장】	
【출원국명】	KR
【출원종류】	특허
【출원번호】	10-2003-0029961
【출원일자】	2003.05.12
【증명서류】	첨부
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 특허법인 신성 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 21 면 21,000 원

【우선권주장료】 1 건 26,000 원

【심사청구료】 6 항 301,000 원

【합계】 377,000 원

【감면사유】 정부출연연구기관

【감면후 수수료】 201,500 원

【기술이전】

【기술양도】 희망

【실시권 허여】 희망

【기술지도】 희망

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 덴드리머 구조를 갖는 비선형 광학 소재에 관한 것으로, 특히 기본 골격이 에스테르 결합 및/또는 에테르 결합으로 이루어진 덴드리머 고분자 말단에 유기발색단이 결합된 비선형 광학 소재에 관한 것이다. 본 발명에 따른 비선형 광학 소재는 골격이 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 이루어져 있어 매우 안정하며, 덴드리머 구조이기 때문에 고분자의 물성을 가지면서도 외각에 높은 결합 능력이 있어, 유기발색단을 용이하게 높은 비율로 도입할 수 있고, 열적 광학적 안정성이 우수하여 광통신 소재로서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

덴드리머 구조, 에테르 결합, 에스테르 결합, 유기발색단, 비선형 광학 소재

【명세서】

【발명의 명칭】

덴드리머 구조를 갖는 비선형 광학 소재{NONLINEAR OPTICAL MATERIAL WITH DENDRITIC SKELETON}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 덴드리머 구조인 광학 소재의 전기장 세기에 따른 전기광학계수를 나타내는 그래프.

도 2는 본 발명의 각 실시예에 따라 얻어진 덴드리머 구조인 광학 소재들에 대한 전기광학계수의 온도(80℃)에 따른 안정성을 나타내는 그래프.

도 3은 본 발명의 각 실시예에 따라 얻어진 덴드리머 구조의 광학 소재들에 대한 전기광학계수의 온도(100℃)에 따른 안정성을 나타내는 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> 덴드리머(dendrimer)란 나뭇가지 형태의 거대 단분자를 의미하는 용어로서, 대칭적이고 평면 또는 삼차원적으로 잘 정렬된 거대 단분자를 명명하며, 덴드리머 물질은 크게 원뿔 형태인 것과 구형상을 갖는 것으로 나눌 수 있다. 분자량이 매우 큰 거대 분자라는 점에서 이들은 고분자(폴리머)와 비슷하지만 선형 고

분자 집단과는 다르게 환상으로 대칭을 이루고, 분자량 분포가 없는 단분자로 이루어지기 때문에 일반적인 폴리머와는 많은 차이가 있다. 즉, 단분자의 특성을 가지고 있으면서도 폴리머의 여러 물성을 함께 가지고 있으므로 응용에 큰 장점을 가지고 있다. 덴드리머 화합물은 1978년 뷔그틀 등(Buhleier, E; Wehner, W; Vogtle, F., *Synthesis* 1978 155)에 의하여 최초로 덴드리머 구조의 전구체가 합성된 이후 1980년 초반 토말리아(Tomalia, D.A.) 등에 의해 합성된 덴드리머는 독특한 대칭 구조, 특이한 모양 및 가지 모양의 형태로 인하여 많은 관심을 일으켰다(*Polym. J.* 1985 17, 117-132; *Macromolecules* 1986 20, 1164).

<5> 또한 이들은 합성되는 방법에 따라 수렴하는 방법과 발산하는 방법으로 구조를 완성시킬 수 있는데(*Aldrichim. Acta* 1993 26, 90; *J. Am. Chem. Soc.* 1990 112, 7638; *J. Am. Chem. Soc.* 1992 114, 1018), 덴드리머 구조의 가운데 부분은 외부와 완전히 차단되거나 거의 고립되어 있기 때문에 다양한 금속이온들이나 독특한 작용기를 보호할 수 있도록 할 수 있으며, 덴드리머의 표면은 삼차원적으로 넓은 면적을 갖고 있기 때문에 이들 표면에 화학적으로 작용기를 도입하여, 목적에 따라 다양하게 이용할 수 있다.

<6> 이들은 구상 단백질, 효소, DNA와 같은 생활성 물질과 비슷한 구조를 가지기 때문에 이들의 연구에 많은 관심이 되어왔다. 또한 그 특성으로 인해 손님-주인계 화학, 약리전달 반응, 촉매 및 계면 활성제 등으로서 많은 연구가 되어져왔다. 최근엔 아연을 함유한 포피린 링을 중심으로 하고 에테르 아마이드 골격으로 하여 단백질 내의 전자전달 성질을 연구하고자 이용되고 있다(*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994 33, 1739).

- <7> 손님-주인계 형태의 연구는 철(J. Am. Chem. Soc. 1997 119, 2588)이나 메탈로센 덴드리머(Chem. Rev. 1999.99,1689) 등이 있으며, 유기발광다이오드 물질로써 안정성이나 영구성 및 발광효율을 증가시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다(J. Am. Chem. Soc. 1996 118, 5326; J. Am. Chem. Soc. 1994 116, 4537).
- <8> 이밖에 광학적 활성을 갖는 덴드리머 물질연구도 많이 진행되고 있는데 대부분 덴드리머의 구조적 특성으로부터 발생하는 독특한 성질에 주목 한다 (Macromolecules 1990 23, 912; Adv. Mater. 1996 8, 494).
- <9> 한편, 비선형 광학 현상을 보이는 물질 가운데 고분자 매질에 유기 단분자의 분산을 통한 소재(Chem. Mater. 1999, 11, 1966)는 고분자 매질 속의 단분자의 유동성으로 인해 열적 안정성이 떨어지고 또한 유기 단분자들의 엉김 등으로 인해 광손실이 일어나기 때문에 사용에 한계를 나타낸다. 이에 비해 비선형성을 갖는 유기 단분자를 고분자화 함으로써 고분자의 가공 특성의 장점을 갖는 소재의 개발은 매우 바람직하게 받아들여지고 있다. 이러한 비선형 고분자는 단분자가 결합되는 방법에 따라 주사슬, 결사슬로 나뉘어진다. 이와 함께 기존의 선형 고분자와는 다르게 앞서 언급한 덴드리머 형태의 정렬이 매우 규칙적이고 화학적으로 결합이 완벽한 거대 단분자형 고분자를 개발하여 여러 응용 분야에서 이를 이용해 보고자 연구가 진행되고 있다(US 5,659,010; US 5,496,899; US6,001,958; J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 3174; Thin Solid Films 1998, 331, 248). 주사슬 고분자의 경우 비선형성을 갖는 단분자 발색단을 직접 중합

단분자로 사용하기에는 합성이 비교적 어렵고 형성된 고분자의 삼차원적 정렬의 효율이 낮다는 단점이 있다. 결사슬 고분자의 경우는 중심이 되는 고분자에 주로 발색단 분자를 곁가지로 붙이는 방법을 사용하는데 이 경우 고분자를 직접 화학 반응에 참여 시켜야 하는 어려움이 있으나, 주사슬에 곁가지로 발색단이 위치함으로써 발색단 정렬에 있어서는 비교적 유리한 구조를 갖게 된다.

- <10> 이에 반하여 덴드리머 물질은 삼차원적으로 매우 대칭적이고 말단에 도입되는 작용기들에 따라 물질의 특성을 달리할 수 있다는 장점과 함께 구조적 분자설계를 잘 이용하면 발색단 분자 사이를 완전히 분리시킬 수도 있다. 고분자 물질에 있어 도입되는 발색단 분자들이 어느 정도 이상의 함유량을 초과하면 발색단 사이의 정전기적인 작용으로 엉김 현상이 일어나 비선형성이 떨어지거나 광손실이 유발되기 때문에 최근에 덴드리머를 이용하여 이러한 문제를 개선할 수 있음을 증명하는 사례들이 발견되고 있다(Appl. Phys. Lett. 2000, 77(24), 3881).

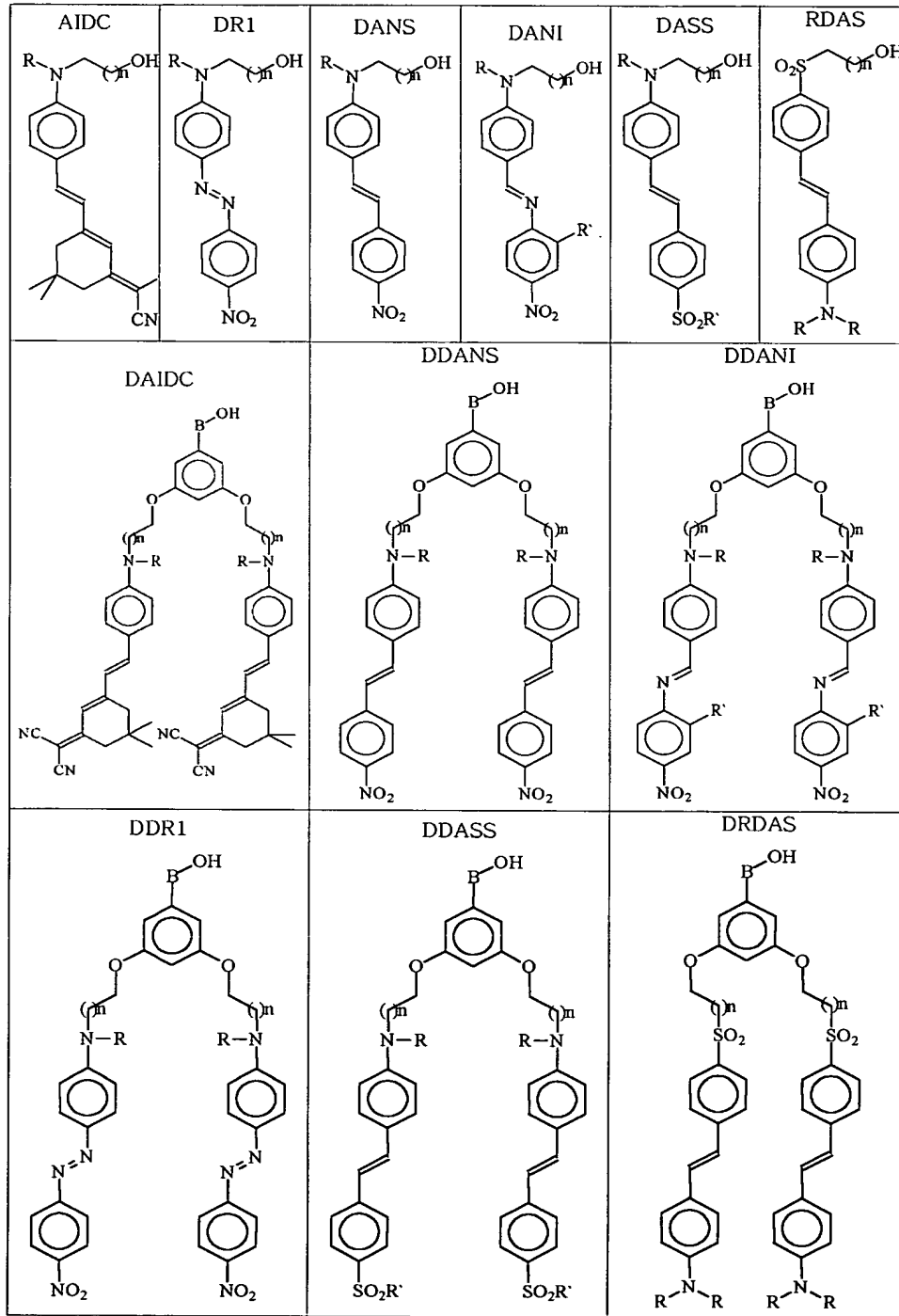
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <11> 본 발명은 상기한 바와 같은 발색단의 함유에 의한 비선형성의 저감 또는 광손실을 방지할 수 있도록 하는 우수한 광학 특성을 갖는 덴드리머 구조의 광학 소재를 제공하는 데에 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <12> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 덴드리머 고분자에 유기발색단을 결합시키는 경우, 광학 특성이 우수한 비선형성 광학 소재를 만들 수 있다는 데에 착안하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- <13> 본 발명은 기본 골격이 에스테르 결합 및/또는 에테르 결합으로 이루어진 덴드리머 구조의 고분자 말단에 유기발색단이 결합된 비선형 광학 소재를 제공한다.
- <14> 본 발명에서 사용되는 덴드리머 구조의 고분자의 골격은 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 이루어져 있으므로, 매우 안정하고, 전구체의 분자 말단에 페놀성 OH가 높은 밀도로 고루 분포되어 있다. 유기발색단과 결합될 수 있는 덴드리머 고분자는 반복단위의 차수에 따라 1세대에서 적어도 6세대의 구조를 가질 수 있다.
- <15> 이러한 덴드리머 구조의 분자 말단에 유기발색단이 결합되어 있는 구조를 가지는데, 이 때 결합될 수 있는 유기발색단의 대표적인 것들을 하기 표 1에 나타내었다. .
- <16>

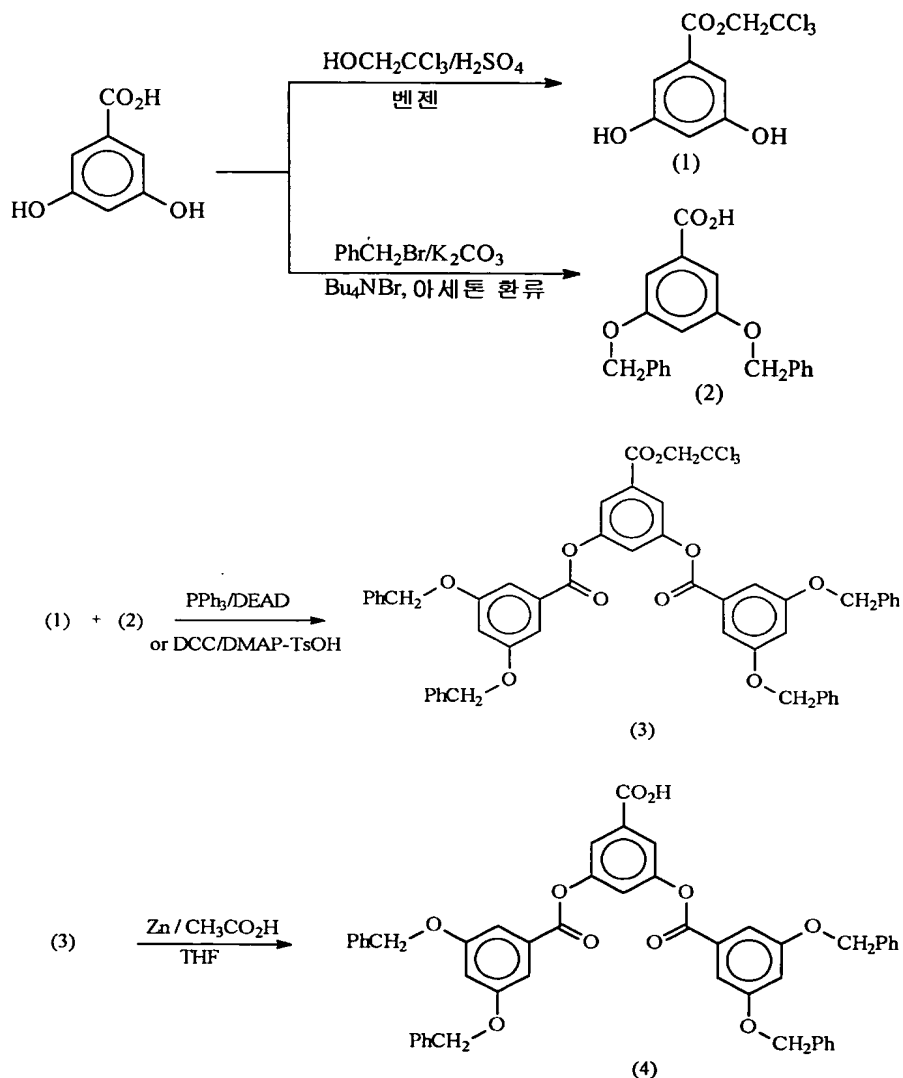
【표 1】



- <17> (상기 표 1에서, R, R'는 H, Ph 또는 알킬기(탄소수 1-6)를 나타내며; n은 1-11의 정수를 나타내며; B는 알킬기(탄소수 1-6) 또는 COO-알킬기(탄소수 1-6)를 나타낸다.)
- <18> 덴드리머 구조의 고분자 말단에 이러한 상기 표1에 개시된 다양한 유기발색단을 화학결합시킴으로써 최종 비선형 광학 소재를 합성할 수 있다.
- <19> 덴드리머 구조의 고분자 말단의 일부에는 유기발색단 대신 비발색단이 결합될 수도 있으며, 유기발색단과 비발색단이 다양한 비율로써 존재할 수 있다. 이 때, 비발색단은 탄소수 1 내지 16까지의 지방족 또는 방향족 탄화수소 계열의 화합물로서, 열적 및/또는 광학적 화학 반응을 일으킬 수 있는 화학작용기가 결합되어 있는 것이 바람직하다.
- <20> 이하 본 발명에 따른 덴드리머 구조의 전구체로 사용될 수 있는 화합물 중 대표적인 것의 제조 과정을 통하여 본 발명을 좀 더 상세히 살펴보기로 한다.
- <21> 에스테르 결합을 기본골격으로 하는 광학 덴드리머 소재의 전구체 제조
- <22> 3,5-디히드록시 벤조산의 벤조산기를 트리클로로에탄올을 사용하여 보호하고, 페놀기의 OH는 벤질그룹을 사용하여 보호하여, 화합물(1) 및 화합물(2)를 얻은 후, 촉매량의 산 존재하에서 짝지음 결합 시약에 의해 에스테르화 하여, 이들을 결합시킨다. 이 결합은 역시 트리페닐포스핀과 DEAD(디에틸 아조디카르복시산염)을 사용하는 미츠노부(Mitsunobu)반응에 의해서도 얻을 수 있지만, 후자

의 경우 산무수물의 부반응이 병행되어 분리 정제에 다소 문제가 있을 수 있다. 형성 물질의 벤조산 보호기는 아연을 사용하여 탈보호반응을 한다. 이러한 과정을 반응식 1에 나타내었다.

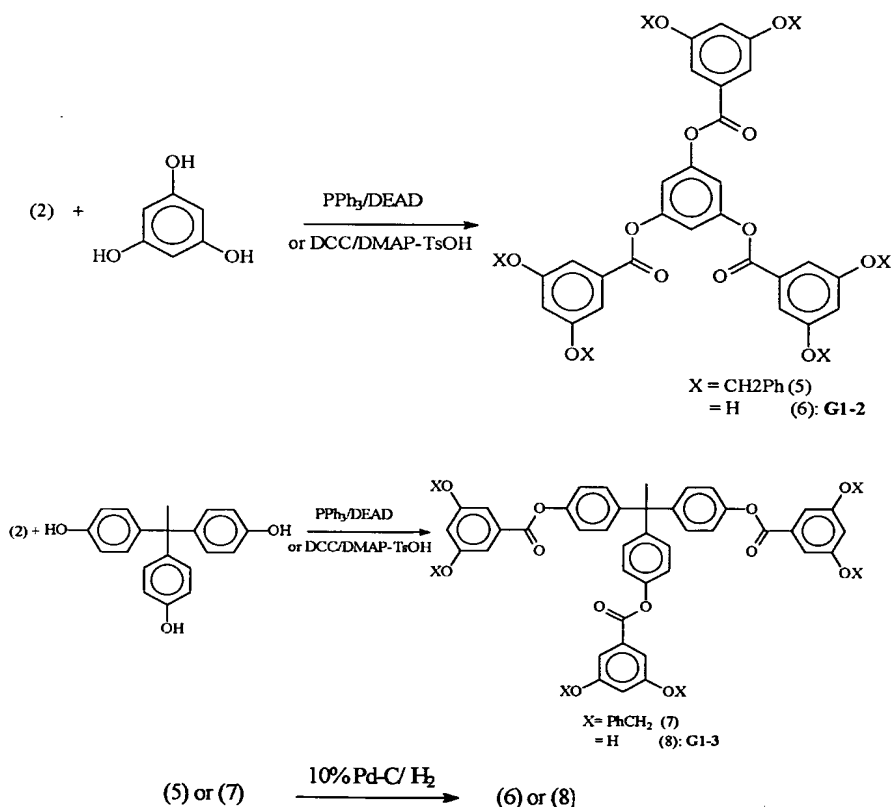
<23> 【반응식 1】



<24> 덴드리머 구조 형성을 위하여 핵이 되는 구조가 평면일 경우 1,3,5-트리하이드록시 벤젠을 사용하여 하기 반응식 2에서처럼 짝지음 결합을 통하여 구조를

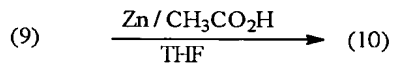
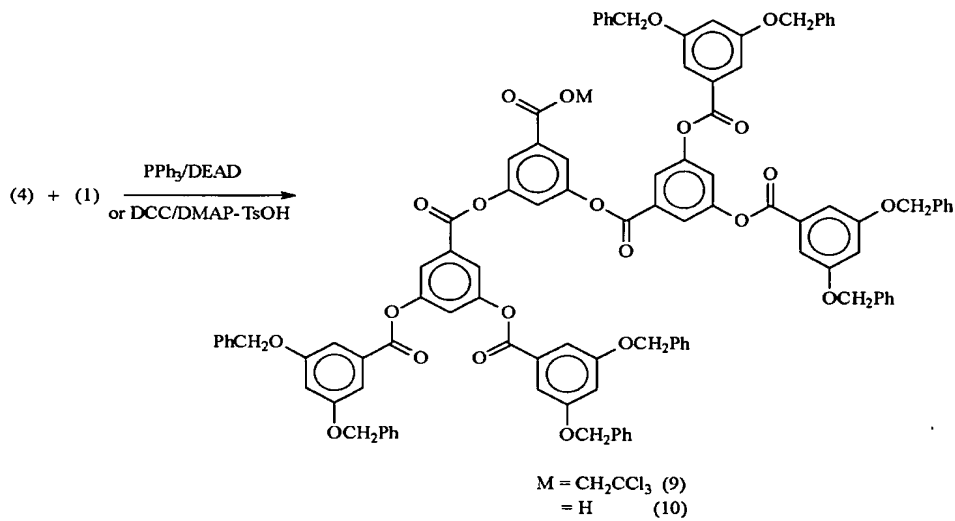
형성시키고 백금촉매하에서 수소첨가에 의한 탈벤질 반응을 시킴으로써 광학 덴드리머 골격을 형성하는 전구체가 될 수 있는 화합물(6)을 합성할 수 있다. 또한 유사한 방법으로 핵심 물질이 SP³ 구조를 갖는 경우, 1,1,1,-트리히드록시페닐 에탄을 사용하여 출발하여 화합물(8)의 광학 덴드리머 전구체를 얻을 수 있다. 이러한 과정을 하기 반응식 2에 나타내었다.

<25> 【반응식 2】



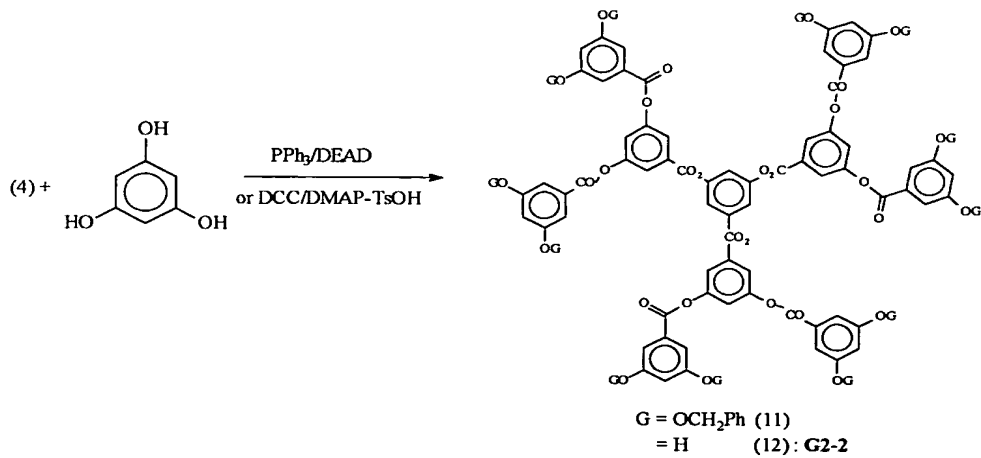
<26> 보다 높은 차원의 덴드리머 구조를 위하여 수렴형식의 합성 방법을 이용하였고, 반응식 1에서 얻어진 화합물(1) 및 화합물(4)를 이용하고 반응을 반복하여 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이 화학식(10)의 화합물을 수득할 수 있다.

<27> 【반응식 3】

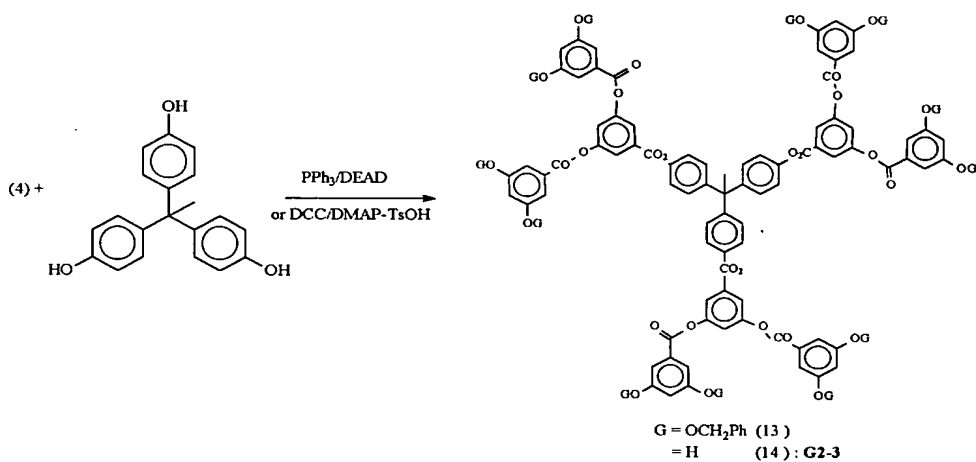


<28> 얻어진 화합물(10)을 상기 반응식 2에서의 짝지음 반응과 같은 경로를 통하여 하기 반응식 4a 및 반응식 4b에 나타난 바와 같이 2세대 광학 덴드리머 전구체, 즉 화합물(12) 및 화합물(14)를 제조할 수 있다.

<29> 【반응식 4a】

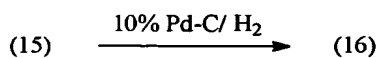
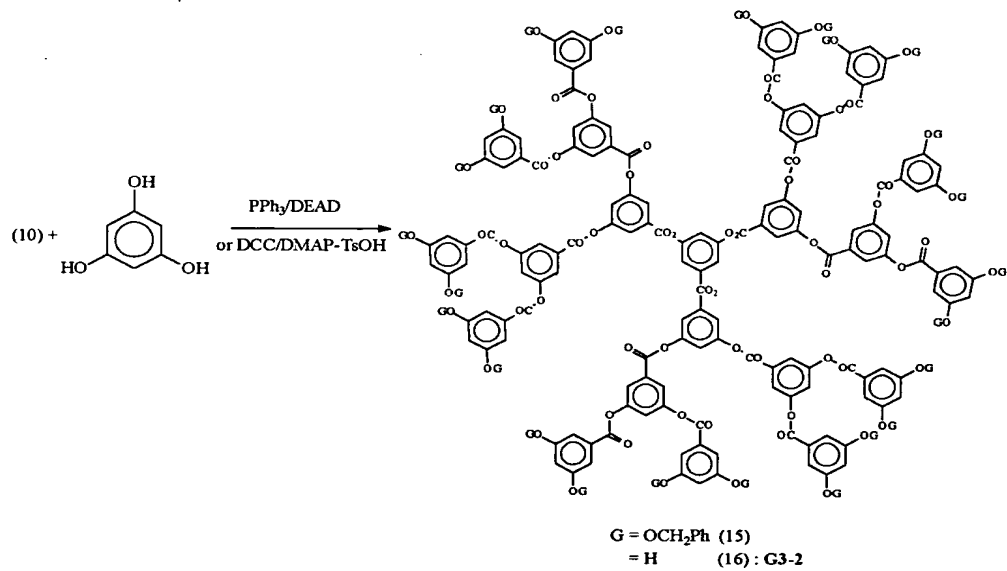


<30> 【반응식 4b】

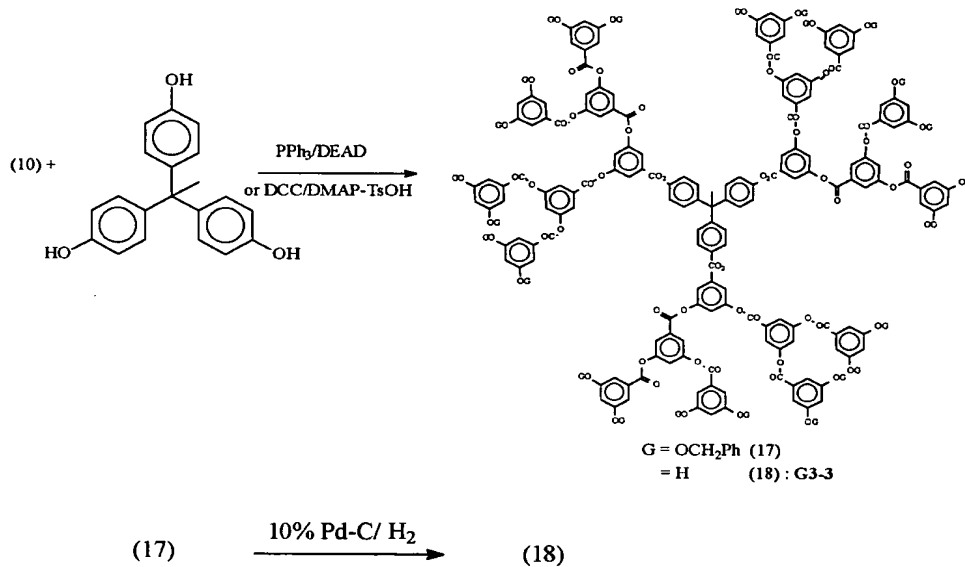


<31> 이와 유사한 방법으로 하기 반응식 5a 및 5b와 같이 3세대 덴드리머 전구체인 화합물(16) 및 화합물(18)을 제조할 수 있다.

<32> 【반응식 5a】



<33> 【반응식 5b】

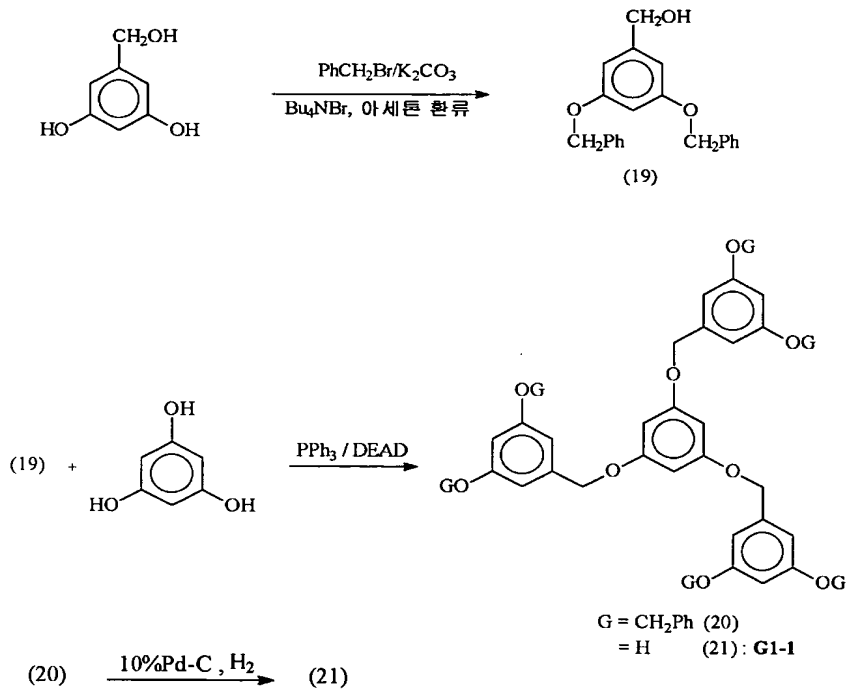


<34> 이러한 방법은 상기한 바와 같은 에스테르 결합을 기본으로 하는 덴드리머 외에 에테르 결합을 갖는 덴드리머의 합성에도 응용할 수 있다.

<35> 에테르 결합을 기본골격으로 하는 광학 덴드리머 소재의 전구체 제조

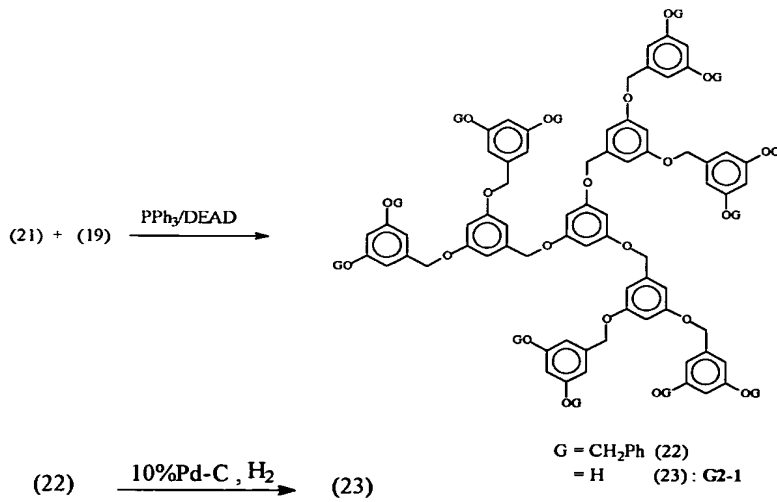
<36> 3,5-디히드록시벤질알코올을 사용하여 페놀성 OH와 벤질 알코올의 선택적 보호를 위하여 벤질기를 사용하여 덴드리머 구조의 핵심 물질이 평면인 경우와 SP3의 구조를 갖는 물질인 경우 각각 1,3,5-트리하이드록시 벤젠과 1,1,1-트리히드록시페닐 에탄올을 사용하여 하기 반응식 6에서의 화합물(21)을 제조할 수 있다.

<37> 【반응식 6】



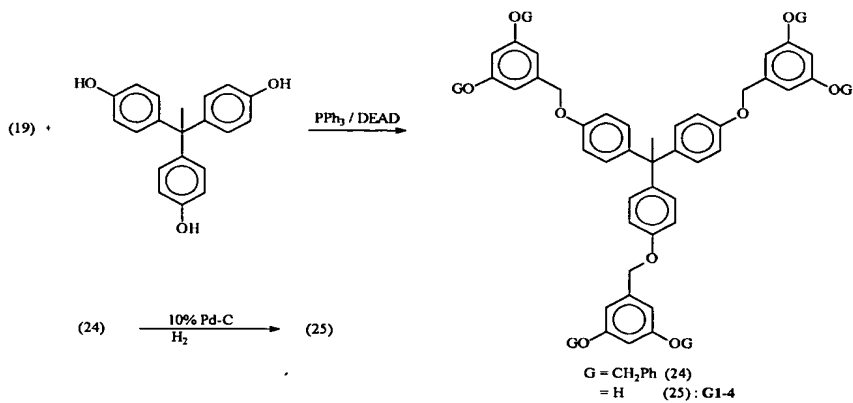
<38> 이후 유사한 방법으로 하기 반응식 7과 같이 2세대 덴드리머 구조인 화합물(23)을 제조할 수 있다.

<39> 【반응식 7】

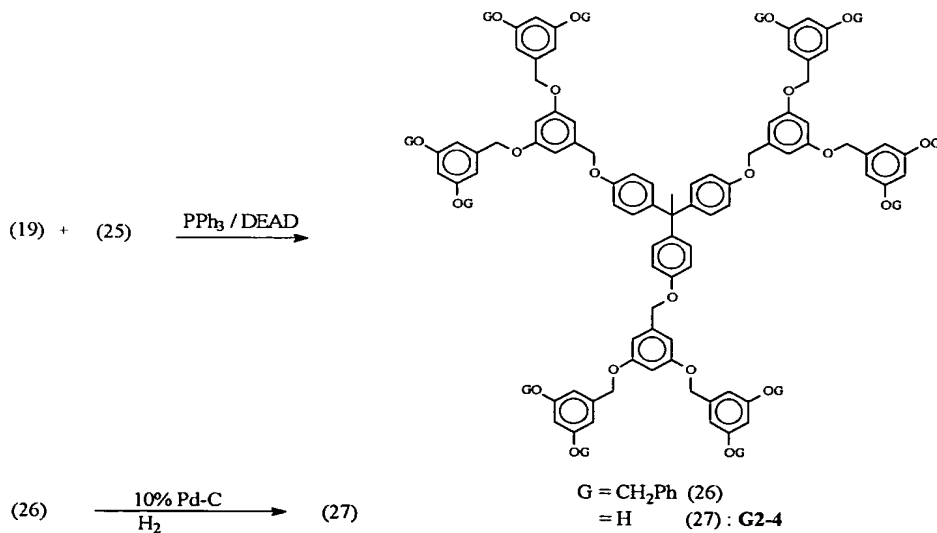


<40> 이후, 하기 반응식 8a 및 반응식 8b 에 나타낸 바와 같이 화합물(25) 및 화합물(27)을 수득할 수 있다.

<41> 【반응식 8a】



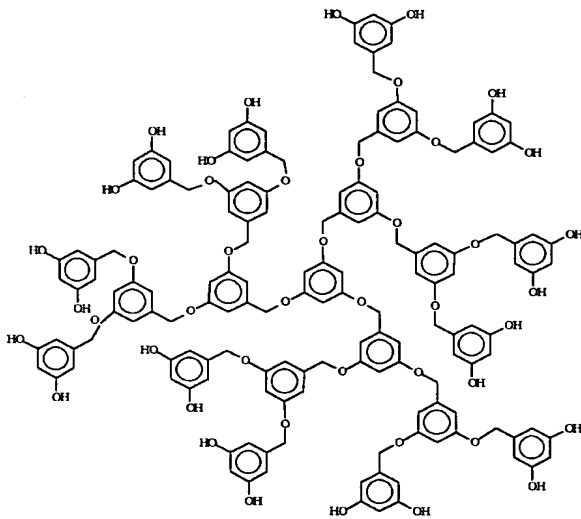
<42> 【반응식 8b】



<43> 이러한 상기 반응들의 단순한 반복 작업을 통하여 에스테르 및 에테르 결합을 기본 골격으로 하는 다양한 고차원 덴드리머 구조의 물질들을 제조할 수

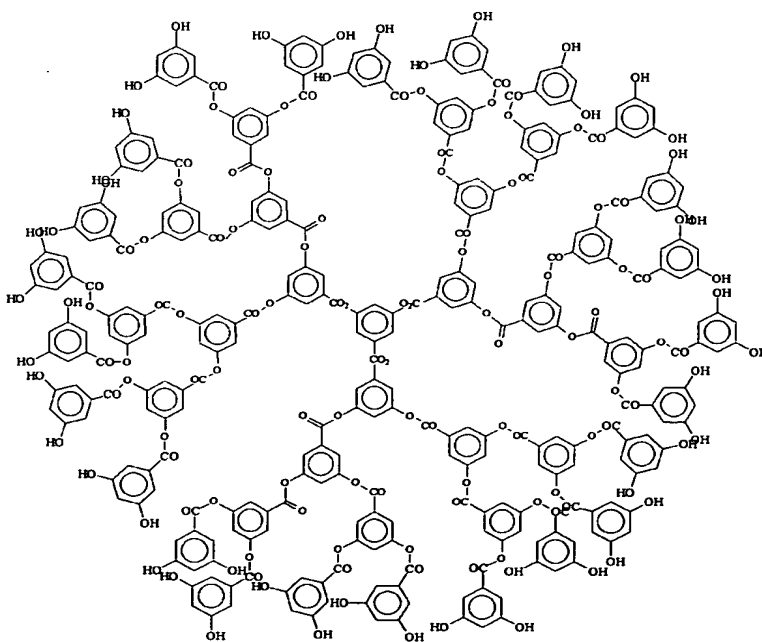
있다. 제조될 수 있는 화합물 중 몇가지를 하기 화학식 28 내지 화학식 31에 나타내었다.

<44> 【화학식 28】



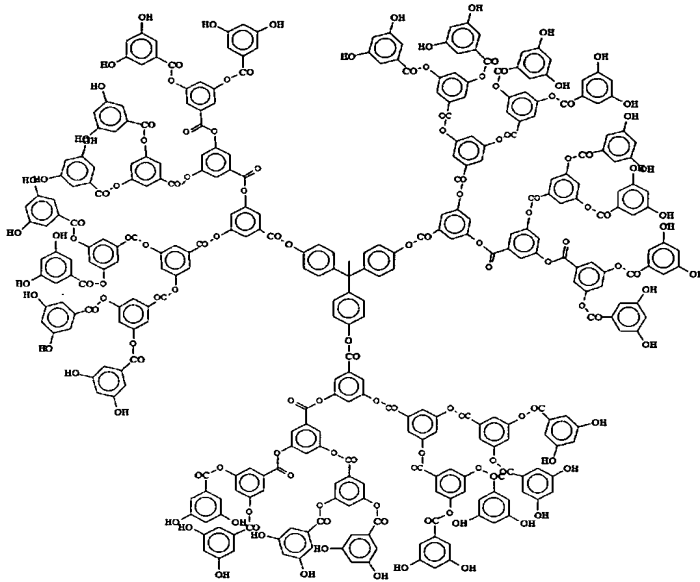
(28) : G3-1

<45> 【화학식 29】



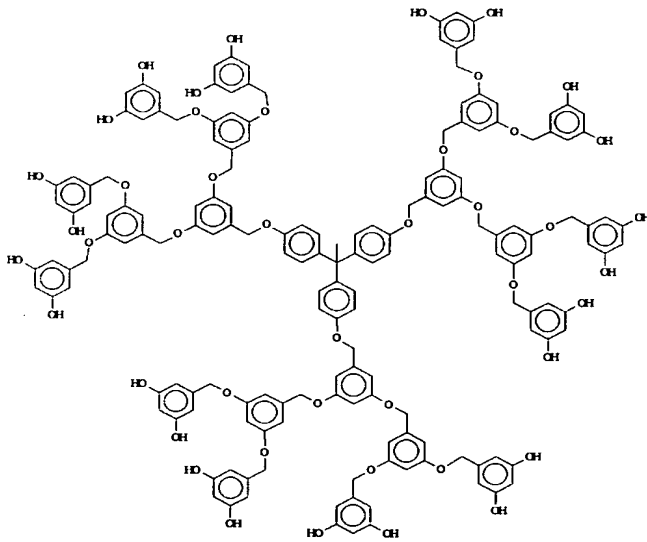
(29) : G4-2

<46> 【화학식 30】



(30) : G4-3

<47> 【화학식 31】



(31) : G3-4

<48> 이러한 방법에 따라 얻어진 다양한 광학 덴드리머 전구체들은 모두 분자의 말단에 페놀성 OH가 높은 밀도로 고루 분포하고 있으며, 상기의 표 1에 개시되어

있는 유기발색단 분자를 화학 반응을 통하여 도입하여 최종 광학 덴드리머 물질을 얻을 수 있다.

<49> 이하 상기한 반응식들에 따라 덴드리머 구조의 화합물에 유기발색단을 결합시킨 덴드리머 광학 소재를 제조한 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보기로 한다. 각 덴드리머 구조 물질들의 확인은 핵자기 공명 분광학으로 행하였으며, 겔투과 크로마토그래피를 통하여 분자량 분포가 이론적인 값과 일치하는 1의 값에 수렴함을 확인하였다.

<50> (실시예 1)

<51> 3,5-디히드록시벤조산(15.9g) 과 1,1,1-트리클로로에탄올(18g)을 1g의 황산과 함께 벤젠 용매하에서 2일간 환류시켜 벤조산 작용기를 에스터기로 보호하여 상기 반응식 1에서의 화합물(1)을 수득하였다. 한편, 3,5-디히드록시벤조산은 브로모메틸벤젠과 탄산칼륨의 존재하에 반응시켜 페놀성 OH기를 보호시켜 화합물(2)를 수득하였다. 이렇게 하여 얻어진 각각의 화합물(1) 및 (2)의 각각을 2.86g, 7.02g을 5.8g의 트리페닐포스핀을 함유한 무수 테트라히드로 퓨란 60ml에 녹이고 0°C에서 DEAD(diethyl azodicarboxylate) 3.5ml를 천천히 첨가하여 반응시켰다. 약 1시간 상온에서 교반한 후 용매를 2/3정도 가압 증류시킨 후, 메탄올에 떨어뜨려 백색 분말의 화합물(3)을 얻었다. 얻어진 물질(6.6g)을 약 3배 당량의 아연 가루와 아세트산-테트라히드로퓨란(30ml-30ml)에 녹인 후 얻어진 슬러리를 격렬하게 18시간

교반하였다. 이후 녹지 않는 부유물을 제거하고 에틸아세테이트에 녹인 후 물로 충분히 씻고 말려 백색 분말 형태의 화합물(4)를 얻었다.

<52> 화합물(4)의 NMR 데이터를 하기에 나타내었다.

<53> ^1H -nmr (400MHz; 용매:DMSO-d₆; δ ppm) 7.80(s, 2H), 7.65(s, 1H), 7.47-7.30(m, 24H), 7.06(s, 2H), 5.15(s, 8H, benzyl), 3.39(br, 1H, -OH).

<54> ^{13}C -nmr (용매: DMSO-d₆; δ ppm) 165.77, 163.91, 159.65, 151.02, 136.59, 133.17, 130.49, 128.50, 127.99, 127.69, 120.59, 120.44, 108.70, 107.82, 69.72.

<55> (실시예 2)

<56> 실시예 1에서 수득한 화합물(2)와 화합물(4)를 각각 3.6 당량씩 취하여 1,1,1-트리히드록시페닐 에탄과 함께 잘 정제된 아세톤에 녹였다. 4-디메틸아미노피리딘과 톨루엔 술폰산과 당량 반응에 의해 얻어진 고체화물(DPTS) 1.5당량과 디시클로 헥실카르보디이미드(DCC) 3.6당량을 질소 조건하에서 아세톤 용액에 첨가한 후 상온에서 약 2일간 교반하였다. 생성된 슬러리를 여과시켜 고체물을 제거하고 아세톤을 2/3 정도 제거한 다음 메탄올에 떨어뜨려 정제하였다. 얻어진 화합물(7) 및 화합물(13)을 디클로로메탄에 완전히 녹인 후 같은 양의 메탄올을 첨가하고 초산 3방울을 첨가한 후 10%Pd-C를 무게비로 5%가량 첨가하였다. 이후 고압의 반응기를 이용하여 약 10-15 기압의 수소하에서 약 1일 반응시켰다. 얻어진 물질을 여

과시켜 Pd-C을 제거하고 셀라이트를 이용하여 정제하였다. 소량의 메탄올에 완전히 녹인 다음 과량의 에틸에테르를 이용하여 저온에서 재결정 하였다.

<57> 수득된 화합물(8) 및 화합물(14)의 분석 데이터를 하기에 나타내었다.

<58> 화합물(8): ^1H -nmr(400MHz; 용매: 아세톤-d₆; δ ppm) 8.75(s, 6H, OH), 7.25(m, 12H), 7.16(s, 6H), 6.66(s, 3H), 3.23(s, 3H, CH₃).

<59> ^{13}C -nmr (용매: 아세톤-d₆; δ ppm) 165.37, 159.61, 150.33, 147.22, 132.29, 130.40, 122.14, 109.08, 108.63, 52.46, 31.05.

<60> 화합물(14): ^1H -nmr (400MHz; 용매: DMSO-d₆; δ ppm) 9.79(s, 12H, OH), 7.96(s, 6H), 7.72(s, 3H), 7.32(d, 6H, J=8.7Hz), 7.21(d, 6H, J=8.7Hz), 7.02(s, 12H), 6.56(s, 6H), 2.35(s, 3H, CH₃).

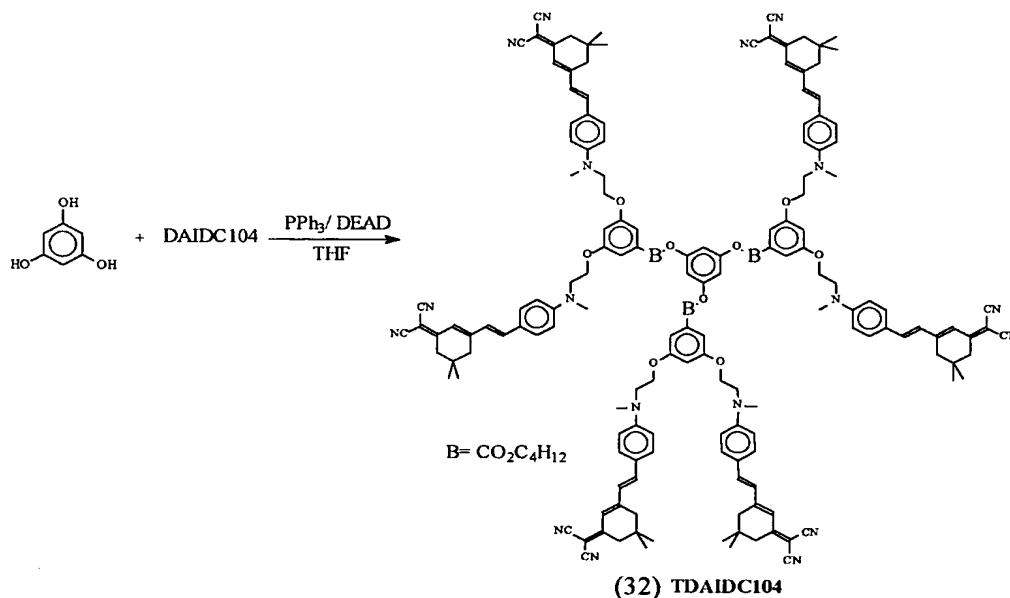
<61> ^{13}C -nmr (용매: DMSO-d₆; δ ppm) 164.40, 163.21, 158.82, 151.46, 148.76, 146.41, 131.25, 130.04, 129.51, 121.44, 121.07, 108.30, 107.95, 51.53, 33.51.

<62> (실시예3)

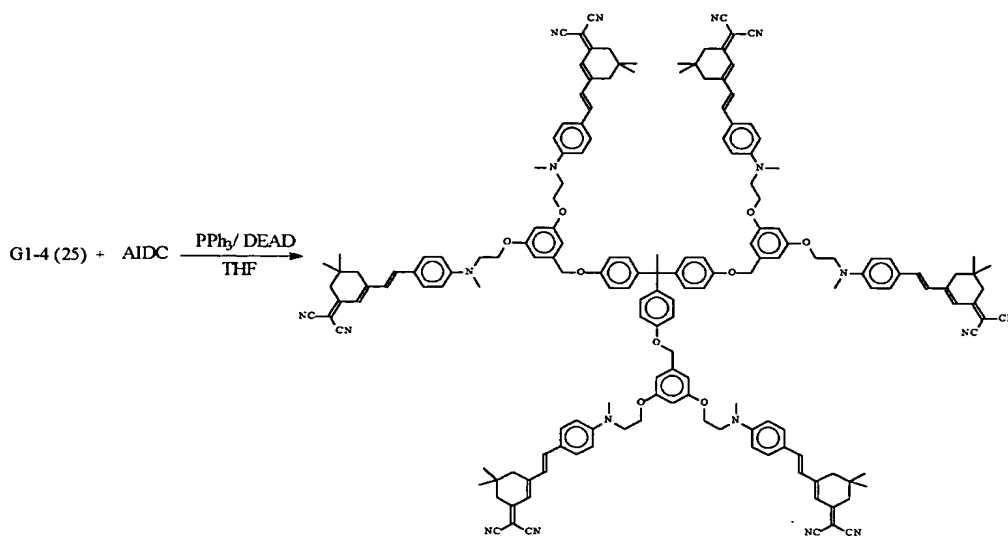
<63> 광학 덴드리머 전구체로서 실시예 2에서 수득한 화합물(8) 0.69g과 유기발색단으로서 DAIDC(표 2의 DAIDC 에서, B는 CH₂, R은 CH₃, n은 1인 것) 6.3당량(4.85g)을 무수 테트라히드로퓨란(40mL)에 충분히 녹인 후 질소 조건에서 8.4당량의 트리

페닐포스핀(2.12g)을 첨가한 다음 DEAD(1.34mL)를 2시간 동안 30분 간격으로 1/4씩 첨가시켰다. 상온에서 1일 교반한 뒤 메탄올(0.3L)에 서서히 떨어뜨려 침전시켰다. 얻어진 물질을 공기 건조한 후 다시 테트라히드로퓨란에 12% 무게비로 녹인 후 다시 메탄올에 재침전하여 여분의 발색단과 반응 부산물들을 제거하였다. 붉은색의 분말로 수득된 화합물(34)를 진공 건조하였다. 이러한 반응을 반응식 11에 나타내었다. 또한 이와 유사한 방법으로 하기 반응식 9 및 반응식 10을 통하여 화합물(32) 및 화합물(33)을 수득하였다.

<64> 【반응식 9】

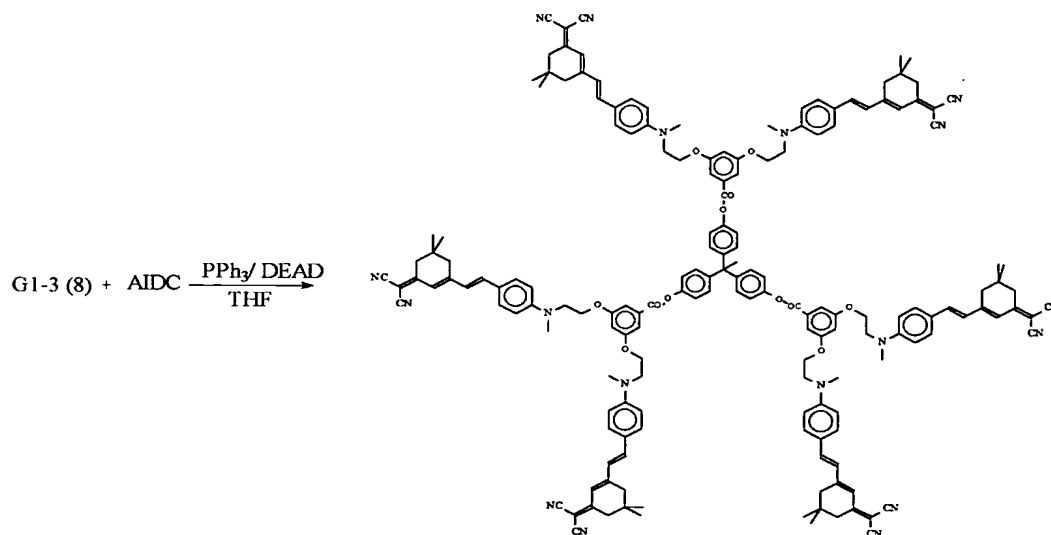


<65> 【반응식 10】



(33) THPEDAIDC

<66> 【반응식 11】



(34) G1-3 AIDC

<67> 하기에 화합물(34)의 측정 데이터를 나타내었다.

<68> $^1\text{H-NMR}$ (400MHz; 용매: CDCl_3 ; δ ppm) 7.36(m, 28H), 7.23-7.10(m, 13H), 6.99-6.95(m, 15H), 6.81-6.66(m, 49H), 6.54(s, 12H), 6.34(s, 6H), 4.95(s,

12H, -PhCH₂-O), 4.11(br s, 24H, OCH₂CH₂N), 3.77(br s, 24H, OCH₂CH₂N),
3.05(s, 36H), 2.48(s, 24H), 2.38(s, 24H), 2.26(s, 3H), 1.00(s, 72H).

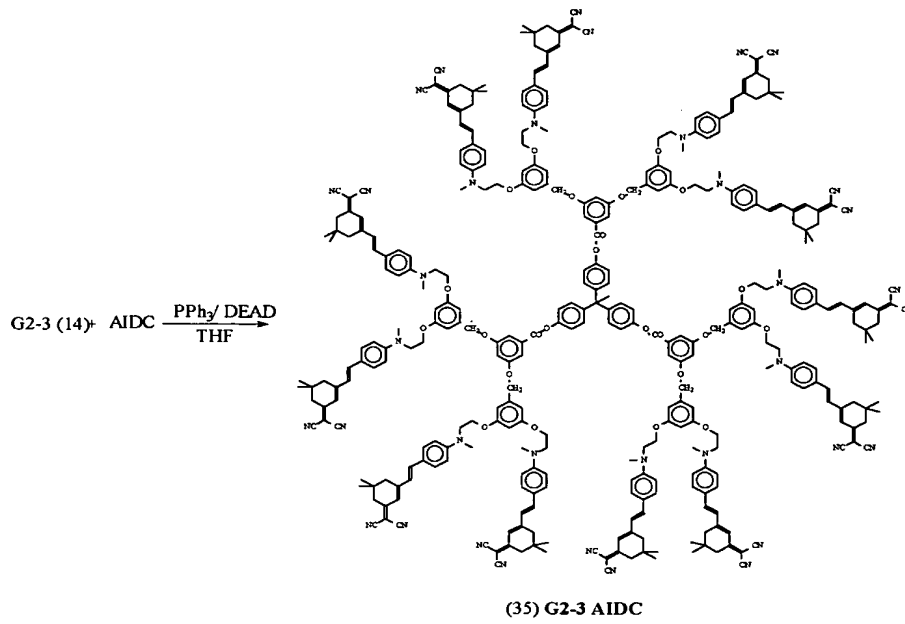
<69> UV 흡수 스펙트럼: $\lambda_{\max} = 505\text{nm}(\text{CHCl}_3)$

<70> 유리전이온도(Tg, DSC열분석)= 165°C

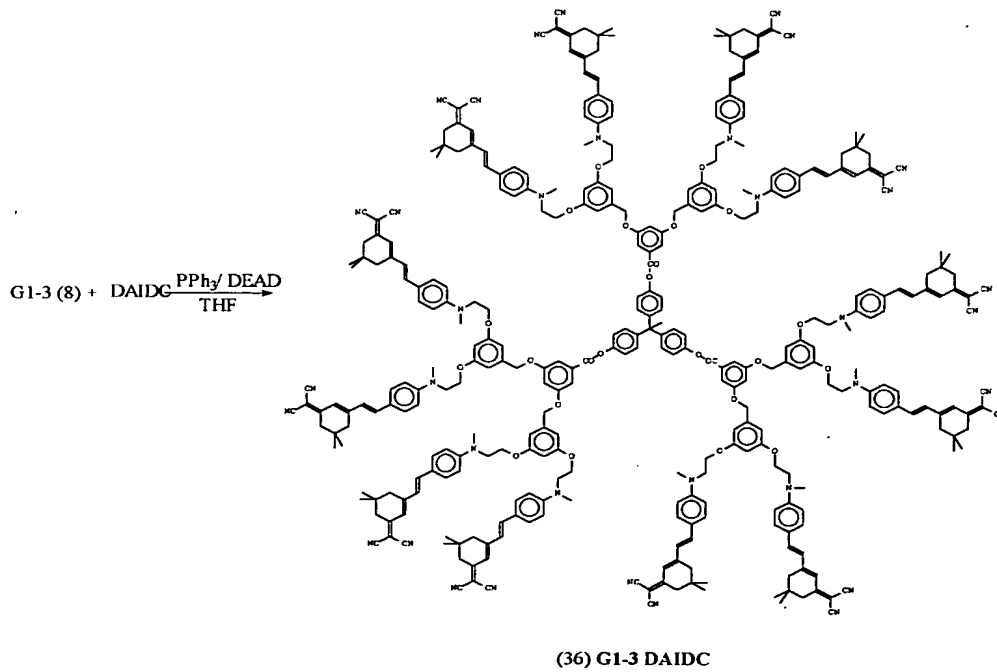
<71> (실시예4)

<72> 광학덴드리머 전구체로서 실시예 2에서 수득한 화합물(14) 0.505g과 유기발색단 DAIDC(표 2의 DAIDC에서 B는 CH₂, R은 CH₃, n은 1인 것) 13.2당량(3.5g)을 무수 테트라히드로퓨란(30mL)에 충분히 녹인 후 질소 조건에서 14.4당량의 트리페닐포스핀(1.25g)을 첨가한 다음 DEAD(0.77mL)을 8시간 동안 30분 간격으로 1/4씩 첨가시켰다. 상온에서 1일 교반한 뒤 메탄올(0.3L)에 서서히 떨어뜨려 침전시켰다. 얻어진 물질을 공기 건조한 후 다시 테트라히드로퓨란에 12% 무게비로 녹인 후 다시 메탄올에 재침전하여 여분의 발색단과 반응 부산물들을 제거하였다. 수득된 붉은색 분말의 하기 반응식 14의 화합물(37)을 진공 건조하여 사용하였다. 유사한 방법을 사용하여 하기 반응식 12 및 반응식 13에 따라 화합물(35) 및 화합물(36)을 제조하였다.

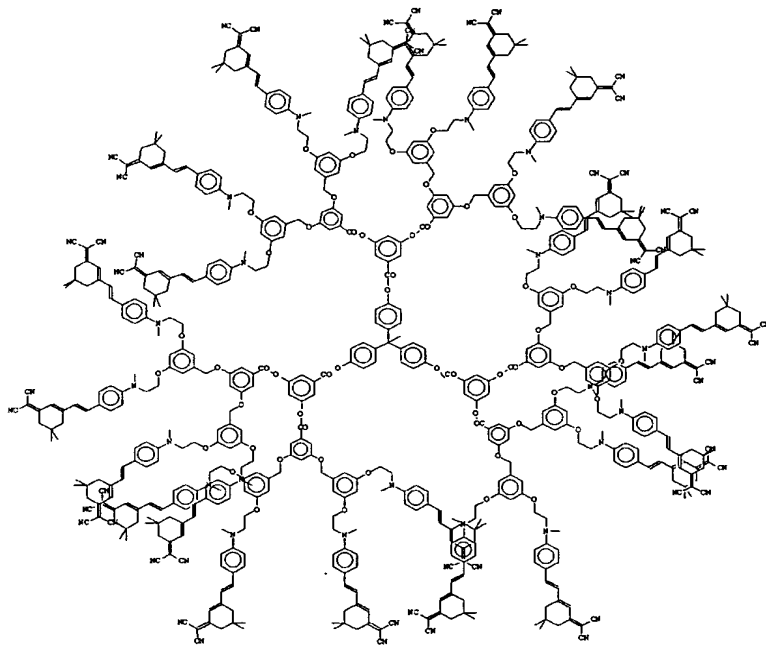
<73> 【반응식 12】



<74> 【반응식 13】



<75> 【반응식 14】



(37) G2-3 DAIDC

<76> 측정된 데이터를 하기에 나타내었다.

<77> $^1\text{H-NMR}$ (400MHz; 용매: CDCl_3 ; δ ppm) 7.91-7.25(m, 56H), 7.23-7.10(m, 15H), 6.99-6.93(m, 24H), 6.81-6.53(m, 99H), 6.54(m, 25H), 6.33(s, 24H), 4.95(s, 24H, $-\text{PhCH}_2\text{-O}$), 4.09(br s, 48H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.75(br s, 48H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.08(s, 72H), 2.53-2.18(m, 99H), 0.99(s, 144H).

<78> UV 흡수 스펙트럼: $\lambda_{\text{max}} = 505\text{nm}(\text{CHCl}_3)$

<79> 유리전이온도(T_g , DSC열분석) = 145°C

<80> (실시예 5)

<81> 상기 실시예 3 및 실시예 4에서 얻은 광학 고분자 덴드리머 소재 각 1g을 약 15질량%의 용액을 만들기 위해 1,2,3-트리클로로프로판 용매(20g)에 약 10시간 동안 충분히 녹였다. 이후 이 용액을 0.2 μ m의 다공질 폴리머 여과층(PTFE)을 통과하여 미세한 입자를 모두 제거하였다. ITO유리 기판에 회전 성형(600rpm/20sec)을 하고 이를 150 $^{\circ}$ C 진공하에서 10시간 건조하여 약 2 내지 3 μ m의 두께를 갖는 필름을 얻었다. 이 필름 상단에 금을 진공 증착(0.1 μ m)시켜 상부 전극을 만들었으며 이로부터 물질의 광학적 성질을 조사하기 위하여 전기광학 계수를 측정하였다. 이를 하기 표 2에 나타내었다.

<82> 【표 2】

광학 덴드리머의 전기광학 계수 측정값						
	화합물	덴드리머	Tp	EO-계수, r_{33} (pm/V)		발색단(AIDC) 함량, %
				TDAIDC104	150V/ μ m	
실시예3	(32)	TDAIDC104	133 $^{\circ}$ C	26.6	36.2	76
	(33)	THPEDAIDC	165 $^{\circ}$ C	19.6	28.0	78
	(34)	G1-3 AIDC	160 $^{\circ}$ C	19.0	-	77
실시예4	(35)	G2-3 AIDC	165 $^{\circ}$ C	21.0	-	75
	(36)	G1-3 DAIDC	170 $^{\circ}$ C	29.3	43.4	77
	(37)	G2-3 DAIDC	170 $^{\circ}$ C	19.5	25.7	76

<83> 상기 표 2는 본 발명에 따라 제조된 대표적인 광학 덴드리머의 광학 특성값을 측정하여 얻은 결과이다. 접촉식 전기장 배열(electric contact poling)시 가장 효과적인 온도(Tp; Temperature poling)를 측정하였으며, 합성된 덴드리머 내에 존재하는 발색단 AIDC의 이론적인 양을 무게비로 계산한 결과를 나타내었다. TDAIDC104의 경우, 유리전이 온도가 상대적으로 낮아지는 경향을 보이는데,

이는 덴드리머 골격에서 사슬형 알킬 연결부분이 존재하기 때문이고, 전기장 하에서 배열시 적정 온도조선이 다른 물질에 비해 낮게 나타났다.

<84> 화합물(36)의 전기장 세기에 따른 전기광학계수의 관계를 나타낸 그래프를 첨부한 도 1에 나타내었다. 그래프에서 가해진 전기장에 따라 광학계수가 비례하는 일반적인 경향이 발견되었으며, 특별한 환경(질소, 아르곤 분위기 등)이 아닌 공기중에서도 고전장하에서 높은 안정성을 나타내는 덴드리머의 특성을 가지고 있음을 확인하였다.

<85> 표 2에서 얻어진 값에 대한 신뢰성 및 안정성을 측정하기 위하여 전기장하에서 배열된 덴드리머 필름을 몇몇 온도 조건하에서 장시간 방치하면서 광학계수를 측정하였다. 첨부된 도 2에는 배향된 광학 덴드리머의 전기광학계수의 온도에 따른 안정성(80℃) 그래프를, 도 3에는 배향된 광학 덴드리머의 전기광학계수의 온도에 따른 안정성(100℃) 그래프를 나타내었다. 80℃에서의 광학계수를 측정한 결과, 낮은 유리전이온도를 갖는 화합물(32)를 제외한 다른 덴드리머 물질들은 초기에 약 10~15%의 손실이 발생된 후, 안정성을 유지함을 알 수 있었다. 100℃에서의 광학계수를 측정한 결과, 다소 많은 손실이 발생하여 화합물(32)의 경우 약 초기값의 80%가 환원되었고 다른 물질들은 약 30~40%의 손실이 있었으나 일정한 시간 이후 안정된 상태를 유지함을 알 수 있었다.

<86> 이 상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 반응식에 의하여 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다.

【발명의 효과】

<87> 본 발명은 새로운 형태의 고분자 구조를 갖는 비선형광학 물질을 개발하고자 하는 것이었다. 기존의 비선형광학 물질은 단분자의 결정구조나 고분자 내에 분산된 구조 혹은 선형 폴리머에 결사슬로 연결된 구조였으나, 본 발명에서 언급한 구조는 덴드리머 형태의 삼차원적 형태를 갖는 구형의 구조를 이루고 있다. 덴드리머 구조는 단분자이지만 높은 분자량을 갖기 때문에 단분자의 결정 성질 보다는 고분자의 물성을 갖는 독특한 성질을 지니고 있으며, 외각에 높은 결합 능력을 함유하고 있어, 본 발명에서와 같이 비선형 광학 발색단을 도입하는 것이 용이하며, 선형 고분자에서는 거의 불가능한 물질 내 발색단의 농도를 최대 78%로 높이는 것이 가능하다. 선형 고분자의 말단기 등에 불완전한 요소 등을 완전히 제거한 완벽한 구조를 갖추고 있기 때문에 열적 광학적 안정성이 향상될 수 있다. 본 발명에 따른 비선형 광학 덴드리머는 저차수의 간단한 구조로부터 고차수의 보다 큰 분자를 합성적 방법을 통하여 순차적으로 제어 할 수 있으며, 덴드리머 골격을 이룬 구조는 에스테르나 에테르와 같은 간단하면서도 안정된 결합으로만 형성되어 있기 때문에, 특히 광통신 소재로서 부과적인 광손실이 적은 특성을 갖고 있다.

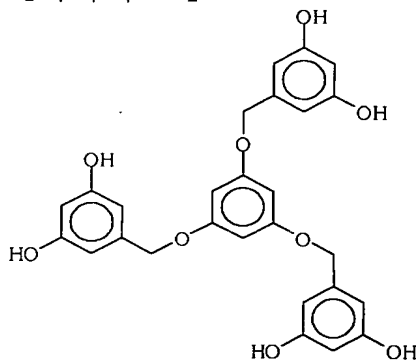
【특허청구범위】**【청구항 1】**

기본 골격이 에스테르 결합 및/또는 에테르 결합으로 이루어진 덴드리머 구조의 고분자 말단에 유기발색단이 결합된 비선형 광학 소재.

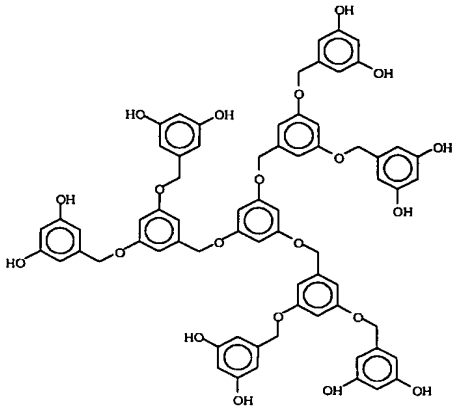
【청구항 2】

제1항에 있어서,

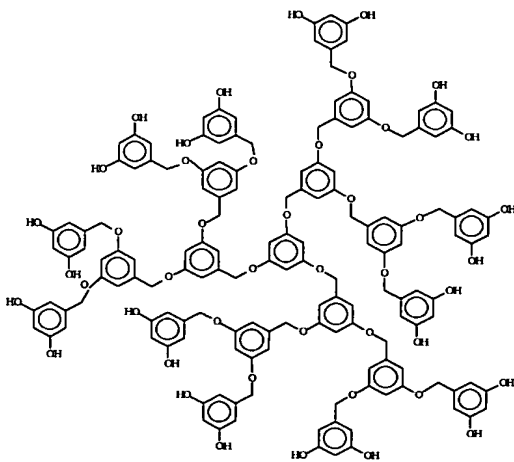
상기 덴드리머는 구조의 고분자는 하기 화학식 21, 23, 28, 6, 12, 16, 29, 8, 14, 18, 30, 25, 27, 31 중 선택된 것임을 특징으로 하는 비선형 광학 소재.

【화학식 21】

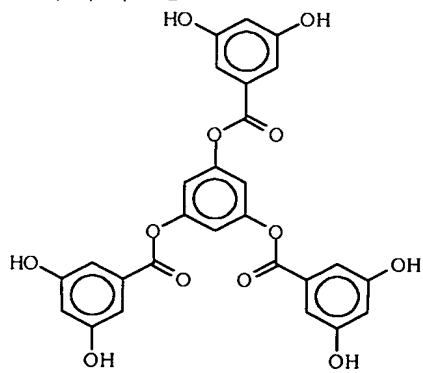
【화학식 23】



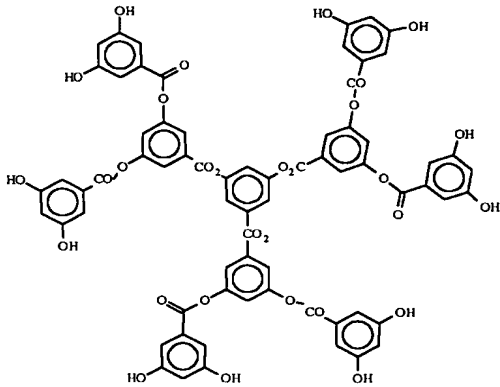
(화학식 28)



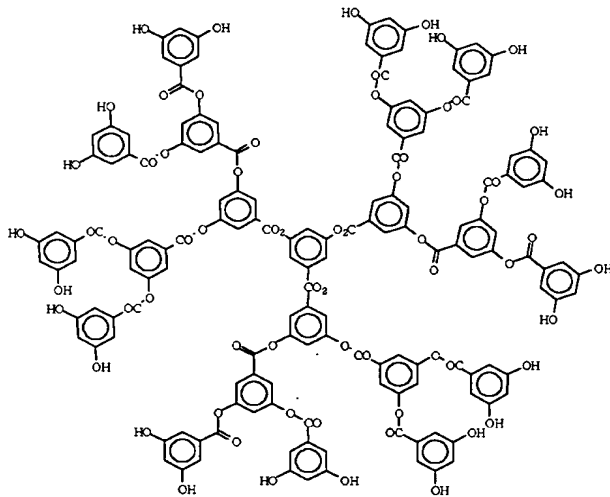
【화학식 6】



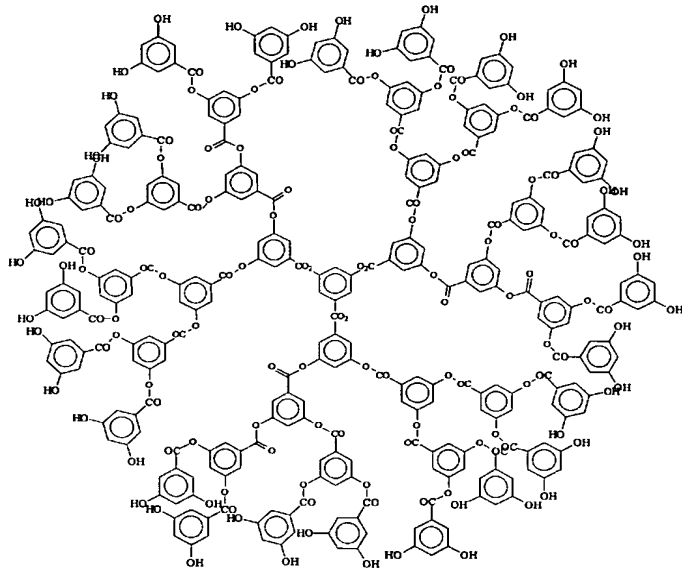
【화학식 12】



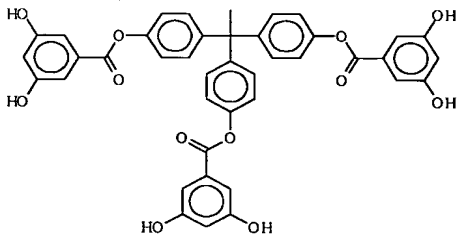
【화학식 16】



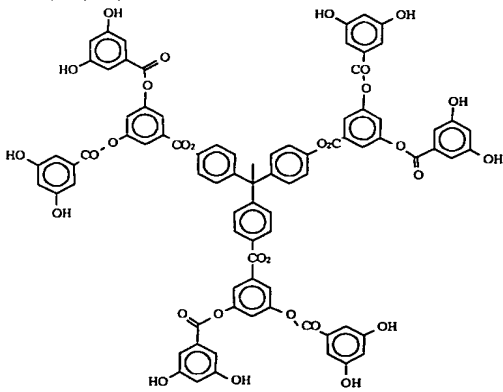
(화학식 29)



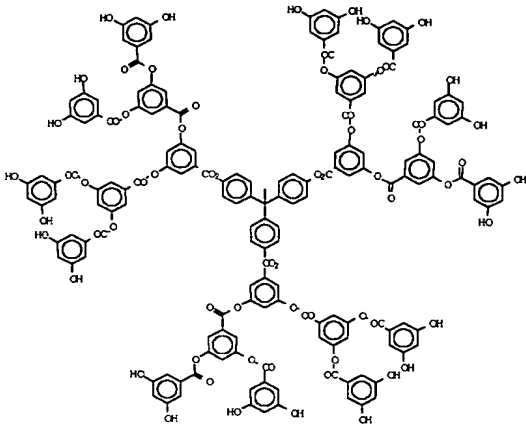
【화학식 8】



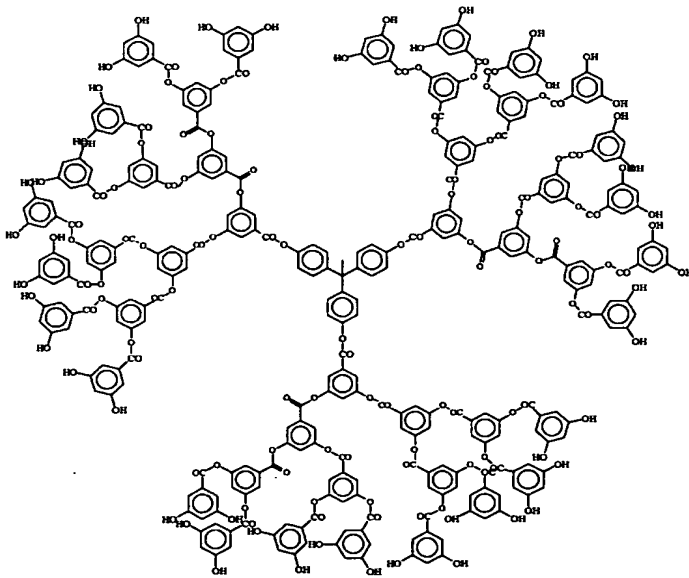
【화학식 14】



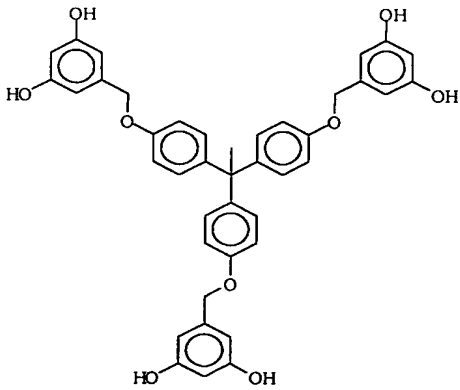
【화학식 18】



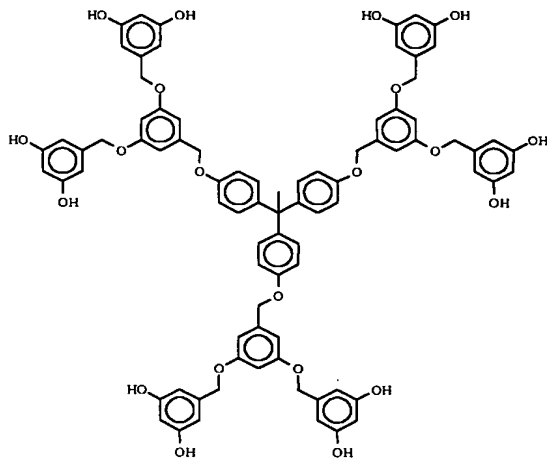
(화학식 30)



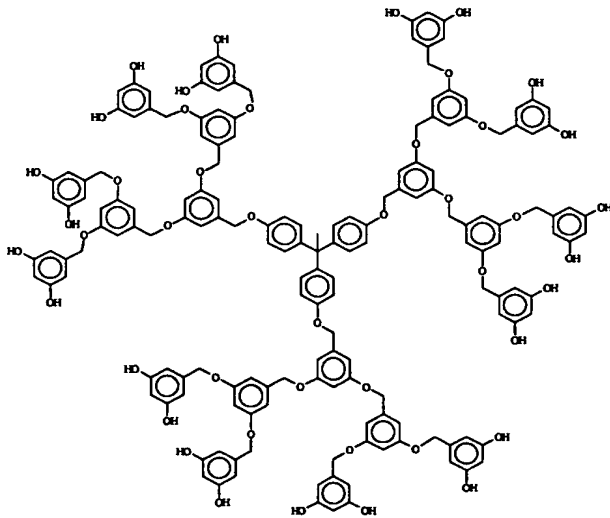
【화학식 25】



【화학식 27】



(화학식 31)

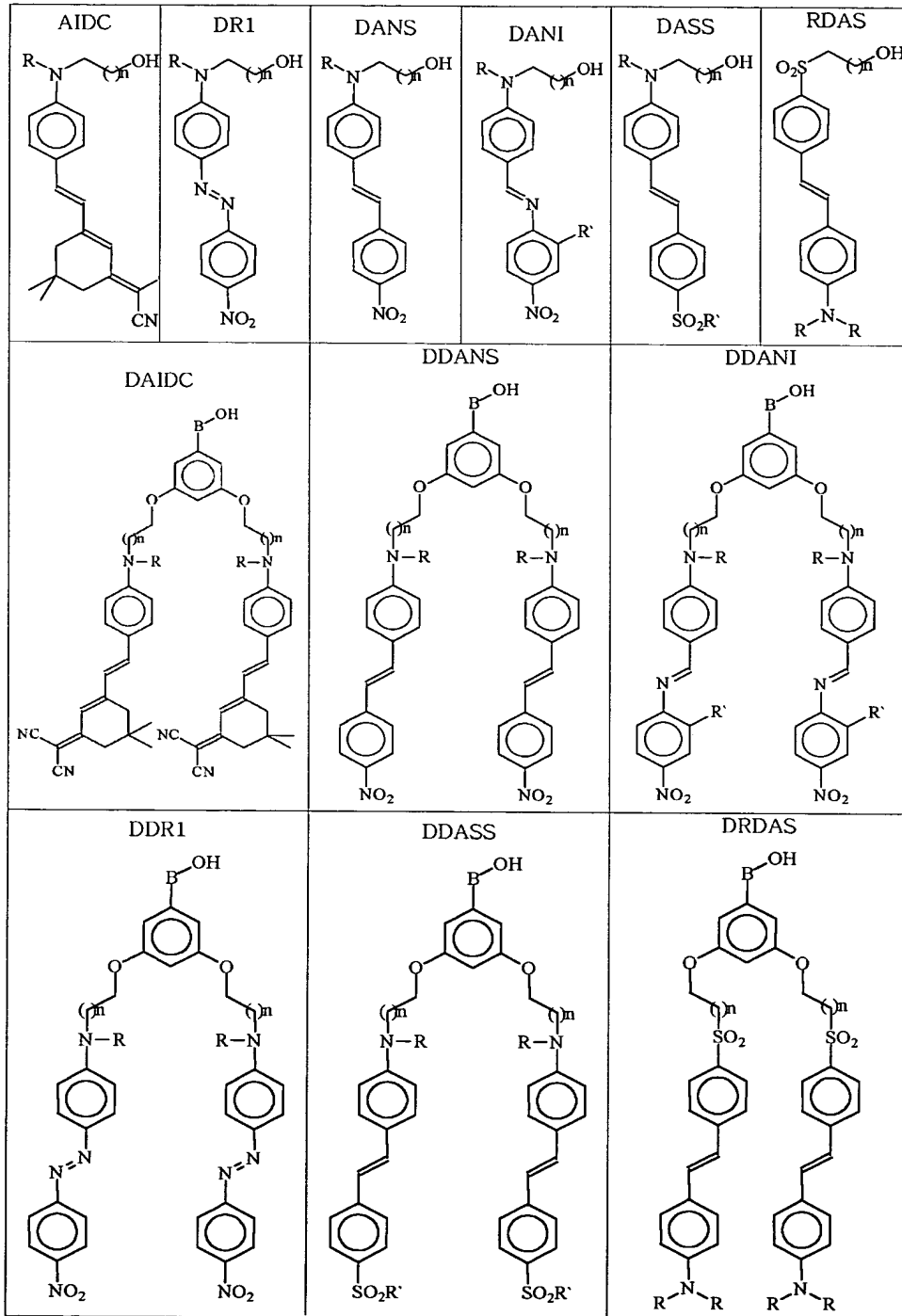


【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 유기발색단은 하기 표 1에서 선택된 것임을 특징으로 하는 비선형 광학 소재.

(표 1)



(상기 표 1에서, R 및 R'는 각각 H, Ph 또는 알킬기(탄소수 1~6)를 나타내며; n은 1~11의 정수를 나타내며; B는 알킬기(탄소수 1~6) 또는 COO-알킬기(탄소수 1~6)를 나타냄)

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 덴드리머 구조의 고분자 말단 중 일부에 비발색단이 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 비선형 광학 소재.

【청구항 5】

제4항에 있어서,

상기 비발색단은 탄소수 1 내지 16의 지방족 또는 방향족 탄화 수소계열의 화합물인 것을 특징으로 하는 비선형 광학 소재.

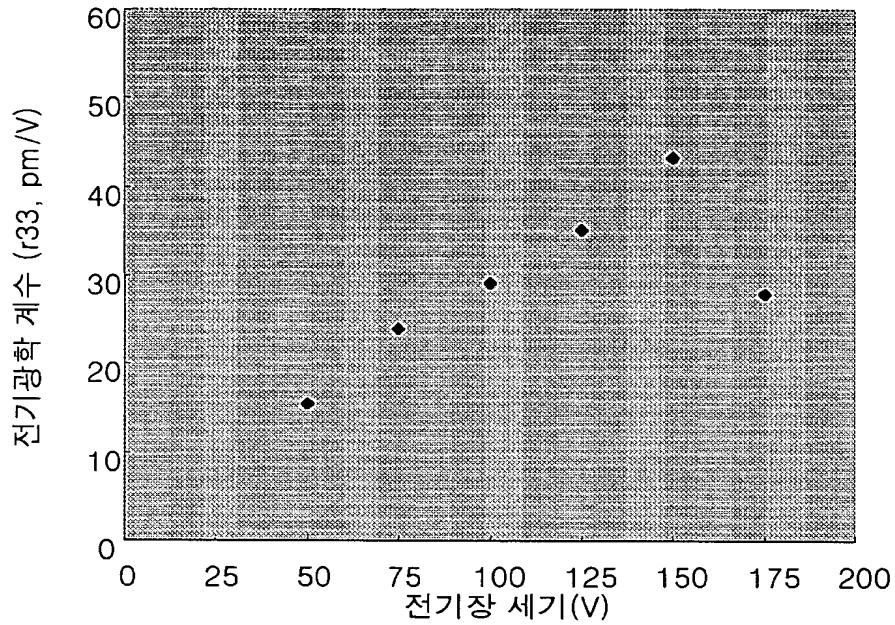
【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 방향족 탄화 수소계열의 화합물에는, 열적 및 광학적 화학반응을 일으킬 수 있는 화학작용기가 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 비선형 광학 소재.

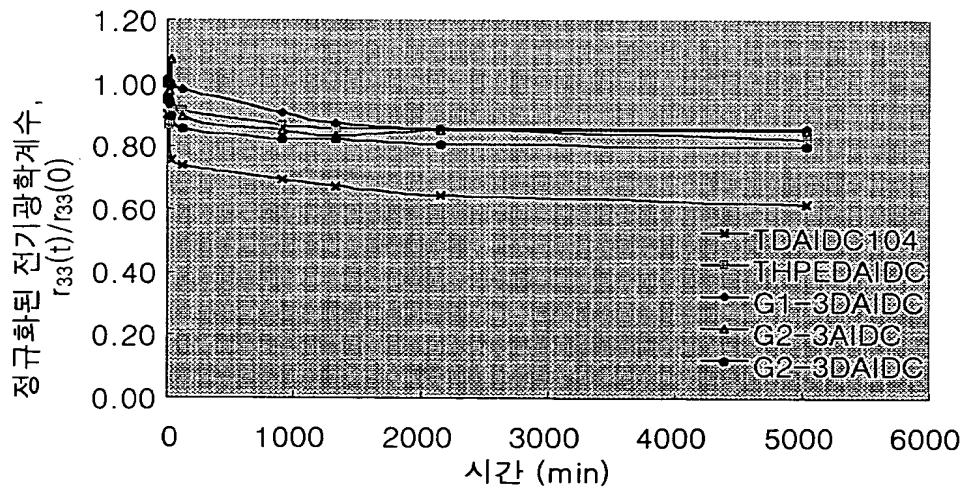
【도면】

【도 1】



【도 2】

배향된 광학 덴드리머의 전기광학계수의 안정성 (80°C)



【도 3】

